

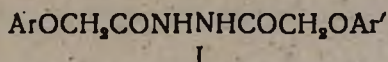
В. В. Довлатян и Г. А. Дарбинян

Исследования в области синтеза гербицидов

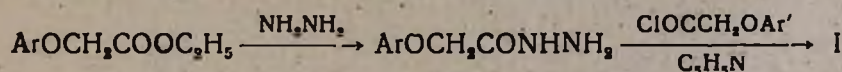
Сообщение VII. Синтез и гербицидные свойства бисароксинацетилгидразинов

В предыдущем сообщении [1] был описан синтез некоторых симметрично построенных бисароксинацетилгидразинов, содержащих основные структурные фрагменты различных по своему действию гербицидов: с одной стороны, препаратов типа 2,4-Д, а с другой—гидразида малеиновой кислоты.

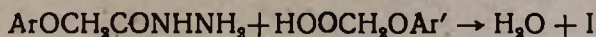
В аспекте связи между действием и строением соединений было интересно установить влияние наличия различных ароксинацетильных радикалов на гербицидную активность указанного типа гидразинов. В связи с этим нами синтезированы и испытаны смешанные бисароксинацетилгидразины со следующей общей формулой:



Синтез указанных соединений был осуществлен по следующей схеме:



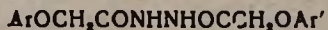
а также по ранее разработанному способу: прямым взаимодействием гидридов ароксикусусных кислот со свободными кислотами при высокой температуре:



Выходы синтезированных гидразинов по отдельным способам, их т. пл. и данные элементарного анализа приведены в таблице 1.

Лабораторно-вегетационное испытание ранее полученных [1] и описанных в настоящем сообщении соединений проведено Дарбиняном путем внесения их в почву с испытанием нормы расхода 24,6 и 3 мг на 1 кг воздушно-сухой почвы. Гидразиды были испытаны на ряде культурных и сорных растений. Сравнительная оценка их активности приведена в таблице 2.

Как видно из этой таблицы, гербицидная активность проявляется у тех гидразинов, которые в кислотном остатке содержат атом хлора. Опыты показали, что эти гидразиды сильно подавляют рост как двудольных (хлопчатник, подсолнечник), так и однодольных растений (пшеница, ячмень, овес, овсюг, проростки пирей и др.)



Ar	Ar'	И с х о д н ы е в е щ е с т в а		
		с п о с о б А		с п о с о б Б
		$\text{ArOCH}_2\text{CONHNH}_2$	$\text{Ar}'\text{OCH}_2\text{COCl}$	$\text{ArOCH}_2\text{CONHNH}_2$
C_6H_5	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
C_6H_5	$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$	C_6H_5	$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$	C_6H_5
C_6H_5	$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$			C_6H_5
C_6H_5	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	C_6H_5	
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$			$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$			$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$			$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$			$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$
$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$			$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$
$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$	$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$	$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$
$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	

Таблица 1

в а о б Б	Выход в % по способам		Т. пл. в °С	Анализ N в %	
	А	Б		найде- но	вычис- лено
$\text{ArOCH}_2\text{COOH}$					
C_6H_5	80	88	153—154	8,61	8,91
$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_4$	70	63,4	164	7,72	8,03
$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	—	62,3	177—178	7,35	7,56
	85	—	150	7,76	8,00
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	—	63,6	155	8,28	8,03
$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_4$	—	50	178	7,29	7,51
$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	—	60,3	185	7,36	7,31
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	—	75	190	7,62	7,31
$2\text{-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_4$	—	48,4	183	7,28	7,02
$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	77,3	74,8	213	6,48	6,77
	63	—	175	6,35	6,68

Таблица 2

Сравнительная оценка активности синтезированных гидразидов
 $\text{ArOCH}_2\text{CONHNHOCCH}_2\text{OAr'}$

№	Ar	Ar'	Актив- ность	№	Ar	Ar'	Актив- ность
1	фенил	фенил	0	8	2-метил-фенил	2-метил-4-хлорфенил	+++
2	фенил	2-метил-фенил	0	9	2-метил-фенил	2,4-дихлорфенил	+++
3	фенил	2-метил-4-хлорфенил	++++	10	4-хлорфенил	4-хлорфенил	++++
4	фенил	2,4-дихлорфенил	++++	11	4-хлорфенил	2-метил-4-хлорфенил	+++
5	фенил	β -нафтил	0	12	2-метил-4-хлорфенил	2-метил-4-хлорфенил	+++
6	2-метил-фенил	2-метил-фенил	0	13	2-метил-4-хлорфенил	β -нафтил	0
7	2-метил-фенил	4-хлорфенил	+++	14	2-метил-4-хлорфенил	2,1-дихлорфенил	+++
				15	2,4-дихлорфенил	2,4-дихлорфенил	+++
				16	2,4-дихлорфенил	β -нафтил	0

Если наличие хотя бы одного атома хлора необходимо для проявления гербицидных свойств, то увеличение его количества у большинства препаратов существенно не влияет на активность препаратов. Ряд гидразидов, указанных в таблице под №№ 7, 9, 14, 15, несмотря на содержание различного числа атомов хлора, проявляет почти одинаковую активность.

В некоторых случаях увеличение количества атомов хлора даже отрицательно влияет на активность препаратов. Так, например, N-феноксиацетил-N'-2-метил-4-хлорфеноксиацетил- и N-феноксиацетил-N'-2,4-дихлорфеноксиацетилгидразины по своей активности превосходят N,N'-бис-2-метил-4-хлорфеноксиацетил- и N,N'-бис-2,4-дихлорфеноксиацетилгидразины. Как правило, наличие нафталинового радикала резко снижает активность препаратов даже в том случае, если нафталиновое кольцо сочетается с другими хлорсодержащими радикалами.

Испытывалась также устойчивость полученных гидразидов в почве путем изучения их последствие на фоне известных гербицидов: бутилового и γ -хлоркродилового эфиров 2,4-Д.

Опыты показали, что по силе последствие выделяются N-феноксиацетил-N'-2-метил-4-хлорфеноксиацетил-, N-феноксиацетил-N'-2,4-дихлорфеноксиацетил- и отчасти N,N'-бис-2,4-дихлорфеноксиацетилгидразины, в этом отношении превосходящие указанные эфиры.

Экспериментальная часть

С целью получения исходных моноароксиацетилгидразинов соответствующие ароксиуксусные кислоты были переведены в этиловые эфиры, которые затем в среде абсолютного этилового спирта нагревались с 80%-ными водным раствором гидрата гидразина. При этом с 65—70%-ными выходами были получены гидразиды фенокси-, 2-метилфенокси-, β -нафтокси-, 2-метил-4-хлорфенокси- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот.

Нагреванием ароксиуксусных кислот с хлористым тиоилом в среде сухого бензола были получены необходимые хлорангидриды: фенокси-, 2-метилфенокси-, 2-метил-4-хлорфенокси- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот.

Константы полученных соединений соответствовали литературным данным.

Н-2-Метил-4-хлорфеноксиацетил-N'-2,4-дихлорфеноксиацетилгидразин. А. Из хлорангидрида кислоты. Смесь 4 г (0,0186 моля) гидразида 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 144°, 4,37 г (0,0186 моля) хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. кип. 135—137°/4 мм, растворенных в 30 мл сухого бензола, и 1,5 г (0,019 моля) пиридина нагревают на водяной бане 6 часов, бензол отгоняют, остаток обрабатывают водой, затем разбавленным раствором щелочи, отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 5,85 г или 77,3% теории, т. пл. 213° (из кипящего абсолютного спирта).

Б. Из свободной кислоты. Смесь 1,7 г (0,008 моля) гидразида 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 144° и 1,8 г (0,008 моля) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 139° нагревают на сплаве Вуда сначала при 165—170° 4 часа, а затем при 210—215° — 2 часа. По окончании реакции продукт выделяют так, как указано выше. Выход 2,5 г или 74,5% теории.

Описанными способами были получены остальные гидразиды (см. таблицу). Их очистка производилась перекристаллизацией из кипящего абсолютного спирта.

В ы в о д ы

Ранее разработанными способами: конденсацией хлорангидридов ароксиуксусных кислот или свободных кислот с моноароксиацетилгидразинами получены и охарактеризованы не описанные в литературе смешанные бисароксиацетилгидразины.

Синтезированные гидразиды были подвергнуты лабораторно-вегетационному испытанию. Полученные при этом данные позволили установить связь между гербицидной активностью и строением испытанных гидразидов.

Վ. Վ. Դովլաթյան և Գ. Հ. Դաբբիմյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VII: Բիսարոքսիացետիլհիդրազանոլի սինթեզ և նրանց
հերբիցիդային հատկությունները

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջներում մեր մշակված եղանակներով արօքսիացետիլհիդրազանոլի կամ նրանց քլորանհիդրիդներ և մոնոարօքսիացետիլ-հիդրազինների փոխազդեցությունում ստացված և բնութագրված են գրականության մեջ չնկարագրված մի շարք խառը բիս-արօքսիացետիլհիդրազիններ:

Պարզաբանված է սրանց կառուցվածքը և հերբիցիդային ակտիվության միջև կապը, մասնավորապես այն, որ քլոր պարունակող հիդրազիններն օժտված են հերբիցիդային ակտիվությամբ և զգալի չափով ճնշում են թեև րիզաքիլ, թեև միաշաքիլ բույսերի աճը: Պարզվում է, որ մոլեկուլի մեջ քլորի ատոմի քանակի ավելացումը էական ազդեցություն չի թողնում, իսկ որոշ դեպքերում բացասաբար է ազդում հիդրազինների ակտիվության վրա: Որպես կանոն, խիստ կերպով ընկնում է նրանց ակտիվությունը մոլեկուլի մեջ նաֆթալինային օղակի առկայության դեպքում: Ուսումնասիրված հիդրազիններից իրենց ակտիվությամբ հատկապես աչքի են ընկնում N-ֆենօքսիացետիլ-N'-2-մեթիլ-4-քլորֆենօքսիացետիլ-, N-ֆենօքսիացետիլ-N'-2,4-դիքլորֆենօքսիացետիլհիդրազինները: Սրանք և մասամբ N,N'-բիս-2,4-դիքլորֆենօքսիացետիլհիդրազինը նաև խիստ կայուն են հողում և իրենց հետազդեցության ուժով գերազանցում են 2,4-Դ-ի բուծիլային և Դ-քլորկրոտիլային էսթերներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 14,347 (1961).